

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07118596 A**

(43) Date of publication of application: **09.05.95**

(51) Int. Cl

C09D127/12
C08F 20/22
C09D 5/00
C09D125/18
C09D133/16
C09K 3/18
C09K 3/18

(21) Application number: **05266103**

(22) Date of filing: **25.10.93**

(71) Applicant: **DAIKIN IND LTD**

(72) Inventor: **KUBO MOTONOBU**
HAYASHI KAZUNORI

**(54) WATER AND OIL REPELLENT COMPOSITION
AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition which is excellent in shelf stability and in water and oil repellency and does not cause ozonosphere depletion.

CONSTITUTION: A polymerizable monomer component containing at least a polyfluoroalkylated monomer is

subjected to solution polymerization in a polymerization solvent containing at least 5wt.% of at least one compound selected from a 2-3C hydrochlorofluorocarbon having a boiling point of 0-150°C and a 4-6C hydrofluorocarbon bearing at least four fluorine atoms.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118596

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 127/12	P F H			
C 0 8 F 20/22	M M T	7242-4 J		
C 0 9 D 5/00	P P G			
125/18	P F B			
133/16	P F Y			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-266103

(22) 出願日 平成5年(1993)10月25日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル

(72) 発明者 久保 元伸

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 林 和則

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 撥水撥油剤組成物およびその製法

(57) 【要約】

【目的】 保存安定性および撥水撥油性能に優れオゾン層の破壊を引き起こすことのない撥水撥油剤組成物およびその製法を提供する。

【構成】 沸点が0～150℃で炭素原子数が2～3のハイドロクロロフルオロカーボンおよび炭素原子数が4～6でフッ素原子数が4以上のハイドロフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を少なくとも5重量%含む重合溶媒中で、ポリフルオロアルキル基を有するモノマーを少なくとも含む重合可能なモノマー成分を溶液重合する撥水撥油剤組成物の製法およびそのようにしてえられた撥水撥油剤組成物。

【効果】 保存安定性および撥水撥油性能に優れ、また泡立ち性が低いのでドライクリーニング装置に適用したばあいのトラブルが避けられる。また、オゾン層破壊の問題を惹き起こすことがない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸点が0～150℃であって、炭素原子数が2～3のハイドロクロロフルオロカーボンおよび炭素原子数が4～6でフッ素原子数が4以上のハイドロフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を少なくとも5重量%含む重合溶媒中で、ポリフルオロアルキル基を有するモノマーを少なくとも含む重合可能なモノマー成分を溶液重合してえられる撥水撥油剤組成物。

【請求項2】 モノマー成分がポリフルオロアルキル基を有するモノマーとポリフルオロアルキル基を有さないモノマーとの20/80～100/0の重量比の混合物であり、モノマー成分がモノマー成分と重合溶媒との合計重量を基準にして0.5～50重量%用いられる請求項1記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項3】 重合溶媒が1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンを少なくとも10重量%含む請求項1または2記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項4】 沸点が0～150℃であって、炭素原子数が2～3のハイドロクロロフルオロカーボンおよび炭素原子数が4～6でフッ素原子数が4以上のハイドロフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を少なくとも5重量%含む重合溶媒中で、ポリフルオロアルキル基を有するモノマーを少なくとも含む重合可能なモノマー成分を溶液重合する撥水撥油剤組成物の製法。

【請求項5】 モノマー成分がポリフルオロアルキル基を有するモノマーとポリフルオロアルキル基を有さないモノマーとの20/80～100/0の重量比の混合物であり、モノマー成分がモノマー成分と重合溶媒との合計重量を基準にして0.5～50重量%用いられる請求項4記載の撥水撥油剤組成物の製法。

【請求項6】 重合溶媒が1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンを少なくとも10重量%含む請求項4または5記載の撥水撥油剤組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フッ素系撥水撥油剤組成物、より詳しくは特定のフッ素系溶媒中でポリフルオロアルキル基を有するモノマーを重合または共重合させることによりえられる溶液重合型撥水撥油剤組成物およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、衣類のドライクリーニングに使用する撥水撥油剤組成物や防水スプレーに用いる撥水撥油剤組成物として、撥水撥油効果や使いやすさの点などからトリクロロトリフルオロエタン(CFC113)および/または1, 1, 1-トリクロロエタンを重合溶媒として用いた溶液重合型撥水撥油剤組成物が使用されてきた(特公平4-64635号公報、同4-65113号

公報など)。

【0003】 しかしながら、トリクロロトリフルオロエタンや1, 1, 1-トリクロロエタンのような溶媒は近年、オゾン層保護の目的から世界的規模で製造禁止が決定されており、撥水撥油剤組成物においてもこれらの有害な溶媒の代わりに用いる溶媒を見出すことが急務とされている。

【0004】 この代替溶媒として、炭化水素、パークロルエチレン、エステル、ケトンなどが検討されており

(特開平5-78425号公報など)、これらの溶媒中でパーフルオロアルキル基を有するモノマーとフッ素を含まないモノマーとの共重合が行なわれている。しかし、通常、パーフルオロアルキル基を有するモノマーの使用比を大きくすると撥水撥油性能は向上するが、沈降物を生じたり、保存安定性が悪化する傾向があり、フッ素を含まないモノマーの使用比を大きくすると、安定性はよくなるが、撥水撥油性能が劣化する傾向があるので、実用的な組成物をうることは困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記問題点を鑑みなされたものであり、その目的は、保存安定性および撥水撥油性能に優れオゾン層の破壊を飛躍的に低減または完全に回避した撥水撥油剤組成物およびその製法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 かかる目的は、代替フロンと呼ばれている炭素原子数が2～3のハイドロクロロフルオロカーボンおよび炭素原子数が4～6でフッ素原子数が4以上のハイドロフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を少なくとも5%

(重量%、以下同様)含む重合溶媒中で、ポリフルオロアルキル基を有するモノマーを少なくとも含む重合可能なモノマー成分を溶液重合することにより達成される。

【0007】

【作用および実施例】 本発明の特徴の1つは、特定のフッ素系重合溶媒を用いることにある。

【0008】 本発明で用いる重合溶媒は沸点が0～150℃、特に20～100℃、さらには40～80℃であるものが好ましい。0℃より低いと製品取扱いが困難となる傾向があり、150℃より高いと被処理物の乾きが遅く、使いやすさの点で支障をきたす傾向がある。

【0009】 本発明で用いる沸点が0～150℃で、炭素原子数が2～3のハイドロクロロフルオロカーボンとしては、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)(沸点:32℃)のようなジクロロフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225ca)(沸点:51℃)、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225cb)(沸点:54℃)のようなジクロロペンタフルオロプロパン

などがあげられる。

【0010】また、沸点が0～150℃で、炭素原子数が4～6、フッ素原子数が4以上のハイドロフルオロカーボンとしては、ブタン系、シクロブタン系、ペンタン系、ヘキサン系のものがあげられる。ブタン系のもとしては、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロブタン (沸点: 40℃) のようなペンタフルオロブタン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロブタン (沸点: 42℃)、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4-ヘプタフルオロブタン (沸点: 48℃)、1, 1, 2, 2, 3, 4, 4-ヘプタフルオロブタン (沸点: 57℃) のようなヘプタフルオロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブタン (沸点: 44℃) のようなオクタフルオロブタンなどがあげられ、シクロブタン系のもとしては1, 1, 2, 2-テトラフルオロシクロブタン (沸点: 50℃)、1, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロシクロブタン (沸点: 63℃) などがあげられる。ペンタン系のもとしては、2-トリフルオロメチル-1, 1, 1, 2, 4, 4-ヘキサフルオロペンタン (沸点: 46℃) のようなヘキサフルオロペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 5, 5, 5-オクタフルオロペンタン (沸点: 49℃)、2-トリフルオロメチル-1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロペンタン (沸点: 55℃) のようなオクタフルオロペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン (沸点: 55℃) のようなデカフルオロペンタンなどがあげられる。ヘキサン系のもとしては、2-トリフルオロメチル-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロヘキサン (沸点: 57℃) のようなオクタフルオロヘキサン、2-トリフルオロメチル-1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロヘキサン (沸点: 65℃) のようなフルオロヘキサン、2-トリフルオロメチル-1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロヘキサン (沸点: 62℃) のようなデカフルオロヘキサンなどがあげられる。炭素数が3以下のハイドロフルオロカーボンは沸点が低く取り扱いにくいと共に生産コストの面で不利である。

【0011】これらのうちハイドロクロロフルオロカーボンとしては1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンが、ハイドロフルオロカーボンとしては1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブタン、1, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロシクロブタンおよび1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタンがとくに好ましい。これらは単独または2種以上組合せて用いることができる。

【0012】重合溶媒は、前述のハイドロクロロフルオロカーボンおよびハイドロフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を少なくとも5%、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上 (好ましい上限は100%) 含んでなる。5%より少な

くなると撥水撥油性能を維持しつつ保存安定性を良好に保つという当初の目的を達せられなくなる傾向がある。特に重合溶媒が1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンを含むばあい、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンは少なくとも10%、特に20%以上、さらには25%以上 (好ましい上限は100%) 含まれることが好ましい。10%より少なくなるとポリフルオロアルキル基含有モノマーの使用比を大きくしたばあいの保存安定性、泡立ち性がわるくなる傾向がある。

10 【0013】重合溶媒は、前述のハイドロクロロフルオロカーボンおよびハイドロフルオロカーボン以外に共溶媒を含んでよい。

【0014】共溶媒としてはn-ヘキサン、n-デカンまたは工業用ガソリンのような石油系溶媒、パークロロエチレンまたはトリクロロエチレンのような塩素系溶媒、酢酸エチルまたは酢酸ブチルのようなエステル類、アセトンまたはメチルエチルケトンのようなケトン類、およびエチレングリコール、プロピレングリコールまたはプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコール (エーテル) 類などが用いられる。

20 【0015】重合溶媒中の共溶媒含量は95%以下、特に90%以下、さらには80%以下であることが好ましい。95%より多くなると、前述のハイドロクロロフルオロカーボンおよびハイドロフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を必要量用いることができず撥水撥油性能の優れた撥水撥油剤組成物がえられなくなる傾向がある。

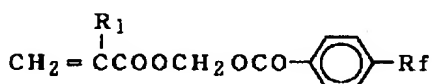
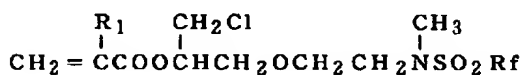
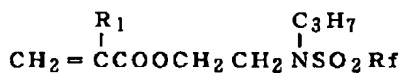
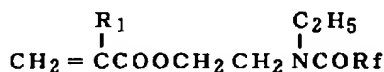
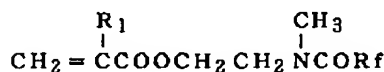
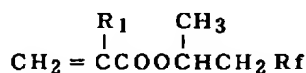
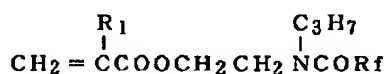
30 【0016】重合溶媒中で溶液重合されるモノマー成分は、ポリフルオロアルキル基を有するモノマーを少なくとも含んでなる。

【0017】ポリフルオロアルキル基を有するモノマーとしては、たとえば

【0018】

【化1】

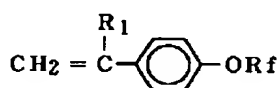
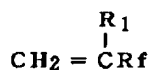
5



【0019】(R₁はHまたはCH₃、Rfは後述)で示されるポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルがあげられる。具体例としては、たとえばパーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチル-1-メチルエチルアクリレート、2-(N-エチルパーフルオロオクタスルホアミド)エチルアクリレートなどがあげられる。また

【0020】

【化2】



【0021】(R₁は前記と同じ、Rfは後述)で示されるビニル化合物も好適なものとしてあげることができる。具体例としてはパーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロオクチルオキシフェニルエチレンなどがあげられる。これらの2種以上併用することも可能である。

【0022】前述のRfは炭素数3~21個、好ましくは4~16個の直鎖状または分岐鎖状のポリフルオロアルキル基であり、通常は末端部がパーフルオロアルキル

6

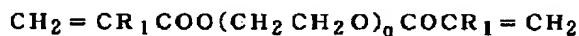
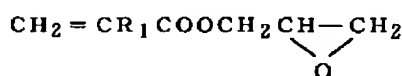
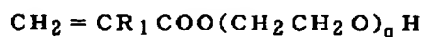
基であるものが選定されるが、末端部に水素原子あるいは塩素原子を含むもの、あるいはオキシポリフルオロアルキレンを含むものなどでもよい。

【0023】モノマー成分としては、前記のポリフルオロアルキル基を有するモノマーのほかにポリフルオロアルキル基を有さないモノマーを用いてよく、ポリフルオロアルキル基を有するモノマーとポリフルオロアルキル基を有さないモノマーとの重量比が20/80~100/0、特に30/70~100/0であることが好ましい。この重量比が20/80より小さくなると良好な撥水性がえられなくなる傾向がある。

【0024】ポリフルオロアルキル基を有さないモノマーとしては、たとえば、ラジカル反応性の不飽和結合を有する化合物であって

【0025】

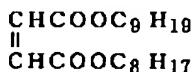
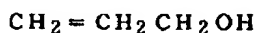
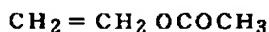
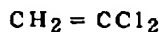
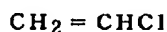
【化3】



【0026】(R₁は前記と同じ、R₂はHまたはC_pH_{2p-1}(pは1から23の整数)、qは1~30の整数)で示されるメタクリル酸およびアクリル酸もしくはそれらのエステル類、たとえばステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリルアクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどがあげられる。また

【0027】

【化4】



【0028】(R₁は前記と同じ)で示されるモノマー、たとえば(メタ)アクリル酸アミド誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ビニルモノマー、酢酸ビニル、マレイン酸ジアルキルエステル、ビニルアルコール類などのほか、エチレン、ビニルアルキルエーテル、マレイン酸無水物、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、メチルビニルケトンなどがあげられる。

【0029】モノマー成分の使用量はモノマー成分と重合溶媒との合計重量を基準にして0.5~50%、特に1.0~50%、さらには5~45%であることが好ましい。0.5%より少なくなると単位重合あたりのポリマー得量が低くなり経済的に不利になる傾向があり、50%より多くなると重合系がゲル化しやすくなり反応の継続が困難となる傾向がある。

【0030】溶液重合は、必要に応じてオートクレーブのような加圧反応器を用い、通常重合開始剤を添加して好ましくは20~200℃、特に30~150℃、さらには40~130℃の温度で行なわれる。重合温度が20℃より低くなると未反応モノマーが残存してしまう傾向があり、200℃より高くなるとオートクレーブ内圧が上昇しすぎて装置的に製造が困難になる傾向がある。反応時間は反応温度によるが通常1~20時間、好ましくは2~15時間、より好ましくは3~10時間程度である。

【0031】重合開始剤としては有機過酸化物、アゾビス化合物を含むアゾ化合物、過硫酸塩などが用いられるが、 γ 線のような電離性放射線などを採用してもよい。

【0032】たとえばモノマー成分としてビニル化合物を用いるばあい、溶液重合はビニル化合物の重合に適用される公知の方法で重合することができる。重合はたとえば攪拌機および外部から加熱または冷却する手段を備えた容器の中で行なうことができる。より具体的には、たとえばつぎのようにして溶液重合を行なう。まず、モノマー成分を重合溶媒に添加し、モノマー成分の濃度をモノマー成分と重合溶媒との合計重量を基準にして0.5~50%とし、モノマー成分と重合溶媒とからなる溶液の温度を40~150℃にして、重合開始剤の存在下で重合を行なう。重合開始剤は、モノマー成分としてビニル化合物を用いるばあい、ビニル系不飽和化合物の溶液重合を開始させるための周知の薬剤のいずれであってもよく、通常、溶媒に可溶な過酸化物およびアゾ化合物が用いられる。この過酸化物には、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化アシル、 t -ブチルパーベンゾエートなどの有機パーエステル、過酸化ジ- t -ブチルなどの過酸化ジアルキルなどがあり、アゾ化合物には、アゾビス(イソブチロニトリル)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などがあげられる。重合開始剤の量は、通常、モノマー成分の重量に対

して0.1~2%である。

【0033】重合開始剤のみまたは他の条件により重合体の分子量を制御することができるばあいがあるが、それらでは不十分なばあいには、アルカン(C₁~C₁₂)チオールなどの連鎖移動剤を少量加えてもよい。

【0034】えられる重合体の分子量は数平均分子量で1000~100000、特に5000~70000、さらには10000~50000であることが好ましい。分子量が1000より低いと撥水撥油性が低下し、また100000より高いと白化および粉ふき現象が起こる傾向がある。

【0035】本発明の撥水撥油剤組成物は、モノマー成分の重合終了後、必要に応じて適宜、前述のハイドロクロロフルオロカーボンおよびハイドロフルオロカーボン以外の溶媒を添加してもよい。このように重合終了後に他の溶媒を添加しても撥水撥油性能、溶解安定性、低温保存安定性などに支障がないことが本発明の特徴の1つとしてあげられる。

【0036】本発明の撥水撥油剤組成物は重合溶媒としてトリクロロトリフルオロエタンや1,1,1-トリクロロエタンのような溶媒を使用していないにもかかわらず、ポリフルオロアルキル基を有するモノマーの使用比を大きくしたばあいであっても、沈殿物を生じたり保存安定性が悪化したりすることなく、優れた撥水撥油性能がえられるものである。

【0037】このように本発明の撥水撥油剤組成物は、前記ポリフルオロアルキル基を有するモノマーを含むモノマー成分の重合生成物と前記重合溶媒、要すれば他の溶媒、ばあいによっては帯電防止剤、防カビ剤などからなるものである。

【0038】本発明の特徴として、前記以外にドライクリーニング装置に適用したばあいにドライクリーニング溶剤の泡立ちが少なく、泡立ちに起因するトラブルを低減しうることがあげられる。

【0039】本発明の撥水撥油剤組成物は、ドライクリーニング以外に木材、金属、プラスチック表面の撥水撥油剤、離型剤、コンデンサリード線の液状樹脂付着防止剤などに適用することができる。

【0040】本発明の撥水撥油剤組成物は、たとえば噴射剤を添加してエアゾールとして用いることができる。噴射剤としては、炭素数1または2のフルオロアルカンもしくはクロロフルオロアルカン、LPGガスまたは炭酸ガスが好ましくあげられる。炭素数1または2のフルオロアルカンもしくはクロロフルオロアルカンの代表例としては、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、これらの2種以上の混合物などがあげられるが、ジクロロジフルオロメタンが特に好ましい。噴射剤の量は重合体と重合溶媒の合計重量に対して0.0

5～2倍であることが好ましい。

【0041】つぎに実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、部は重量部である。

【0042】実施例1

実験例1-1

攪拌装置および加温装置を備えたステンレス製オートクレーブに、モノマー成分としてパーフルオロオクチルエチルアクリレート70部およびステアシルアクリレート30部、重合溶媒として1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFCl₄1b) 500部、および重合開始剤としてターシャリーブチルパーオキシビバレート1部を仕込み、窒素雰囲気中、攪拌下に70℃で10時間反応させたのち、20℃まで冷却して反応を終了させ、撥水撥油剤組成物をえた。

【0043】実験例1-2

モノマー成分としてパーフルオロオクチルエチルアクリレート70部および2-エチルヘキシルアクリレート30部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0044】実験例1-3

モノマー成分としてパーフルオロオクチルエチルアクリレート70部およびラウリルアクリレート30部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0045】実験例1-4

重合溶媒としてHCFCl₄1b 250部およびn-デカン250部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0046】実験例1-5

重合溶媒として1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン500部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0047】実験例1-6

重合溶媒として1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロプロパン500部を使用したほかは実施例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0048】実験例1-7

重合溶媒としてn-ヘキサン500部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0049】実験例1-8

重合溶媒としてn-ヘキサン500部を使用し、モノマー成分としてパーフルオロオクチルエチルアクリレート10部およびステアシルアクリレート90部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0050】実験例1-9

重合溶媒としてトルエン500部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0051】実験例1-10

重合溶媒としてトルエン500部を使用し、モノマー成分としてパーフルオロオクチルエチルアクリレート70部およびステアシルメタクリレート30部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

10 【0052】実験例1-11

重合溶媒としてトリクロロトリフルオロエタン500部を使用したほかは実験例1-1と同様にして重合反応を行ない、撥水撥油剤組成物をえた。

【0053】実施例2

実験例2-1

実験例1-1でえられた撥水撥油剤組成物についてつぎの項目の評価を行なった。評価結果および使用した重合溶媒の種類を表1に示す。

20 【0054】〔重合後の状態〕25℃における外観を目視観察した。

【0055】〔0℃保存時の状態〕0℃における外観を目視観察した。

【0056】〔n-デカン稀釈時の泡立ち性〕えられた撥水撥油剤組成物をn-デカンで20重量倍に稀釈し、その100mlを500mlメスシリンダーに移し、密閉し十分に振り混ぜた直後の液面からの泡の高さ(cm)を測定した。泡の高さは実験例1-7～1-10の結果が12～15cmという理由から10cmより低いことが望ましい。

30 【0057】〔撥水性〕えられた撥水撥油剤組成物をn-デカンで固形分が1%になるように稀釈し、この稀釈液に綿布およびナイロン布を浸したのち、綿布およびナイロン布を室温で12時間乾燥させた。その後、JIS-L-1092に規定されたシャワー法により評価を行なった。評価は完全に水を撥くばあいを100とした指数で表す。指数が80以上であることが望ましい。

【0058】〔撥油性〕えられた撥水撥油剤組成物をn-デカンで固形分が1%になるように稀釈し、この稀釈液に綿布およびナイロン布を浸したのち、綿布およびナイロン布を室温で12時間乾燥させた。その後、AATCC-118に規定された方法により評価を行なった。評価はn-ヘプタンを完全に撥くばあいを8とし0～8の整数で表す。3以上、特に4以上であることが望ましい。

【0059】〔重合体の分子量〕GPCにより重合体の数平均分子量を測定した。

【0060】実験例2-2～2-11

実験例1-2～1-11でえられた撥水撥油剤組成物について実験例2-1と同様の評価を行なった。評価結果および使用した重合溶媒の種類を表1に示す。

【0061】

【表1】

表 1

実験例 番 号	重 合 溶 媒	沸点 (°C)	重合後 の 状 態	0 °C 保存 時の 状 態	n-デカン 稀釈時の 泡立ち性 (cm)	撥 水 性		撥 油 性		重合体の 分子量 (数平均)
						C 1)	N 2)	C	N	
2-1	ジクロロフルオロエタン	32	均一透明	均一透明	2	100	100	6	6	26000
2-2	ジクロロフルオロエタン	32	均一透明	均一透明	2	100	100	6	6	30000
2-3	ジクロロフルオロエタン	32	均一透明	均一透明	2	100	100	5	5	28000
2-4	ジクロロフルオロエタン /n-デカン (1/1)	ジクロロフルオ ロエタン=32 n-デカン=174	均一透明	均一透明	5	100	100	6	6	32000
2-5	1,1-ジクロロ-2,2,3, 3,3-ペンタフルオロプロ パン	51	均一透明	均一透明	3	90	90	4	4	27000
2-6	1,1,2,2,3,3,4,4-オク タフルオロブタン	44	均一透明	均一透明	2	100	100	5	6	29000
2-7	n-ヘキサン	69	ポリマーが 一部析出	液全体が凝固	15	70	80	3	4	27000
2-8	n-ヘキサン	69	均一透明	均一透明	12	50	50	0	0	26000
2-9	トルエン	111	ポリマーが 一部析出	ポリマーが 析出分離	13	90	100	5	5	26000
2-10	トルエン	111	均一透明	液全体が凝固	15	80	90	3	4	29000
2-11	トリクロロトリフルオロ エタン	48	均一透明	均一透明	3	100	100	5	6	29000

1) C : 綿布

2) N : ナイロン布

【0062】表1に示す結果からわかるように、実験例 2-1~2-6については撥水性および撥油性共に優れており泡立ち性が小さく保存安定性にも優れている。実験例 2-7、2-9、2-10については特に保存安定性が劣り、実験例 2-8については保存安定性は優れているものの撥水性、撥油性、泡立ち性のいずれもが劣り、実験例 2-11については撥水性、撥油性、泡立ち性、保存安定性は優れているが、使用した溶媒は、製造禁止が決定しているものである。

【0063】

* 【発明の効果】本発明の撥水撥油剤組成物は、保存安定性および撥水撥油性能に優れ、また泡立ち性が低いのでドライクリーニング装置に適用したばあいのトラブルが避けられる。また、重合溶媒に製造禁止が決定されているトリクロロトリフルオロエタンや1, 1, 1-トリクロロエタンのような溶媒を使用しないのでオゾン層破壊の問題を惹き起こすことがない。

【0064】本発明に使用される特定のフッ素系重合溶媒は、重合体の溶解性が良好であり、また適度の沸点を有するのでとりあつかいやすい。

*

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C 09 K 3/18

識別記号

1 0 2

1 0 3

庁内整理番号

F I

技術表示箇所